

## **COMPOSITION FOR FORMING SILICA-BASED FILM**

**Publication number:** JP8027422

**Publication date:** 1996-01-30

**Inventor:** TODA ATSUSHI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- **International:** C09D183/02; C09D183/00; C09D183/04; C09D183/02;  
C09D183/00; C09D183/04; (IPC1-7): C09D183/02;  
C09D183/04

- **european:**

**Application number:** JP19940163721 19940715

**Priority number(s):** JP19940163721 19940715

**[Report a data error here](#)**

### **Abstract of JP8027422**

**PURPOSE:** To obtain a composition for forming silica-based film, containing a partial hydrolyzate of tetramethoxysilane with an alkyltrimethoxysilane, an alcohol, water and a specific organic carboxylic acid, good in stability and capable of providing a transparent film having a high hardness without any cracks. **CONSTITUTION:** This composition for forming a silica-based film consists essentially of (A) a partial hydrolyzate comprising tetramethoxysilane and an alkyltrimethoxysilane, (B) an aliphatic monohydric alcohol (e.g. ethanol), (C) water and (D) an organic carboxylic acid having 1.0-5.0pKa (e.g. maleic acid). The composition is obtained by initially mixing the partial hydrolyzate of the component (A) with the aliphatic monohydric alcohol of the component (B), then stirring the resultant mixture at ambient temperature, uniformly dissolving the component (A) therein, then adding the water of the component (C) and the organic carboxylic acid of the component (D) thereto in the order and stirring the prepared mixture until the organic carboxylic acid is dissolved. Thereby, the resultant composition is good in preservation stability as a composition and capable of providing the thick and transparent silica-based film having high surface hardness without any cracks.

---

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-27422

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 183/02  
183/04

識別記号  
PMP  
PMT

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-163721

(22)出願日 平成6年(1994)7月15日

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 遠田 淳  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱  
化成株式会社総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】シリカ系被膜形成用組成物

(57)【要約】

【目的】 組成物としての保存安定性が良好で、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく表面硬度の高いシリカ被膜に関する。

【構成】 A. テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランからなる部分加水分解物、B. 脂肪族一価のアルコール、C. 水、及びD. pKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸を必須成分とするシリカ系被膜形成組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランからなる部分加水分解物。  
 B. 脂肪族一価のアルコール、  
 C. 水、  
 及びD.  $pK_a$ が1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸  
 を必須成分とするシリカ系被膜形成用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリカ系被膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】各種シリケートを原料にゾルゲル法を用いて樹脂、金属やセラミックをはじめ各種基材表面にシリカ被膜を形成することが各分野で行なわれている。これらは、基盤の傷発生の防止、電気の絶縁、水分や各種薬品による侵食防止などを主な目的とする。シラン化合物を含む溶液の基盤上への塗布・造膜は、含浸法、ディッピング法、スピンドルコーティング法、スプレー法などで行なわれる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般にシラン系の塗布液は保存中にゆっくりと反応が進み、形成される膜は液製造時と違った性状を呈するようになる等、保存安定性に問題がある。また形成される膜の厚みが十分でなく、厚膜を得ようとすると重ね塗りをする必要があり作業性に問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らはこれらの従来の問題点に対し銳意検討した結果、シリカ系被膜形成用塗布液として特定の成分を必須成分としてなる組成物が、保存安定性に優れ、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく表面硬度の高いシリカ被膜が得られることを見いだし、本願発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、A. テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランからなる部分加水分解物、B. 脂肪族一価のアルコール、C. 水、及びD.  $pK_a$ が1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸を必須成分とするシリカ系被膜形成用組成物にある。以下に本発明の詳細を説明する。

【0005】本発明で用いられるA成分としては、テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランを混合しこれを部分加水分解して得られる成分を指す。加水分解反応自体は公知の方法によることができ、例えば、上記テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランの混合物に所定量の水を加えて酸触媒存在下で、副生するメタノールを留去しながら通常、室温から100°Cで反応させる。この反応によりメトキシシランは加水分解してシラノールとなり、さらにこれにつづく縮合反応に

10

2

より液状の物質（平均重合度2から8）として得られる。加水分解の程度は、使用する水の量により適宜調節することができるが、本発明においては通常20～90%程度、さらに好ましくは30～80%程度から選ばれる。こうして得られた部分加水分解物はモノマーを通常2～10%程度含有している。これをさらに、オリゴマーを煮沸し、モノマーを気化させ不活性ガスとともにモノマーを除去することにより、モノマー含量が1%以下とすることもできる。アルキルトリメトキシシランのアルキル基としてはメチル基やエチル基、プロピル基、ブチル基などの1級のアルキル基、イソプロピル基などの2級アルキル基、ターシャリブチル基などの3級アルキル基、シクロヘキシル基などの環状アルキル基などが上げられる。テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランの比率は、テトラメトキシシランとアルキルトリメトキシシランの合計量100グラムに対してアルキルトリメトキシシランは5グラム以上95グラム以下が望ましい。5グラムに満たない場合は保存性の効果が低くまた95グラムを超える場合は硬化したときの表面硬度が低下する。

20

【0006】本発明のB成分の脂肪族一価のアルコールは特に限定されるものではなく、A成分のメトキシシランのオリゴマーを均一に溶解させうるものであればよい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、あるいは2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-ブロモキシエタノール、2-(2-ブロモキシエトキシ)エタノール等が挙げられる。これらのアルコールはA成分であるメトキシシランおよびその加水分解物の溶解性に優れている。B成分として例示した上記の溶媒の中から1種類または2種類以上を混合して用いる以外は、これらの溶媒に一般的な他の溶媒を混合してもよい。他の溶媒としては具体的にエチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、ブロビレングリコール等の多価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類が挙げられる。ただし、脂肪族一価のアルコール

30

に対するこれらの溶媒の使用量は、得られる膜の均一性の面から脂肪族一価のアルコール100重量部に対し50重量部以下とすることが好ましい。B成分のA成分に対する好適な量は、A成分100重量部に対し溶媒50～1000重量部が好ましい。溶媒が50重量部未満の場合、液の基材への展開性が悪く、厚みが均一な塗布が困難なものとなりやすい。一方、溶媒が1000重量部より多いと、極端に厚みが小さい膜しか得られず、さらにリコートするなどの必要性が生じやすい。

40

【0007】本発明のC成分の水はA成分のメトキシシランに残存するメトキシ基の加水分解反応を進行させる

40

50

ために必要である。水の必要量は原料として用いるA成分そのものの残りのメトキシ基の加水分解率に応じて異なるものであるが、加水分解率100%当量に対し、0.5倍量以上が好ましい。もし、水の量が少ない場合には、塗布後に高温焼成して得られる膜の極端に厚みが小さくなるばかりでなく、膜表面の平坦性が著しく損なわれるなどの問題が生じうる。

【0008】本発明のD成分のpKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸は、A成分のメトキシランに残存するメトキシ基の加水分解反応の進行とそれに続く縮合・硬化反応に必要な触媒である。pKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸でアルコール／水系溶媒に溶解するものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、マレイン酸、シュウ酸、トリクロロ酢酸、フマル酸、ギ酸、酢酸、ビバリン酸等が挙げられる。一般にシリケートオリゴマーの加水分解および縮合反応の触媒には、有機カルボン酸の以外の酸または塩基触媒の使用が可能であるが、特にpKaが1.0を超えてかつ5.0以下の有機カルボン酸は他の触媒に比べて塗布液の保存安定性からも優れている。好ましい添加量はA成分のメトキシラン100重量部に対して0.3重量部以上である。D成分の量がこれ以下の組成から被膜を形成すると、得られる膜の厚みは極端に小さいものとなるので好ましくない。

【0009】本発明は上記4成分を主成分とするが、その配合方法は室温でアルコールを含む溶媒にテトラメトキシランの部分加水分解物を溶解した後、次いで水、有機カルボン酸を添加するのが一般的である。こうして得られた本発明の組成物を各種塗布法にてセラミック、金属等の基材に造膜し、次いで、溶媒を揮発後に400°C以上で加熱硬化することで、硬度に優れたシリカ被膜を得ることができる。

#### 【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

テトラメトキシラン90グラム、プロビルトリメトキシラン10グラム、メタノール31.5グラム、水8.7グラム、1規定塩酸0.13グラムを液温65°Cで2時間加熱しそのち100°C、150°Cと加熱して蒸留した。そのち内容物を室温まで冷却して減圧下で30分間攪はんしてモノマーを取り除き部分加水分解物Aを得た。

#### 【0011】実施例2

実施例1と同様にテトラメトキシラン80グラム、プロビルトリメトキシラン20グラム、メタノール31.1グラム、水8.6グラム、1規定塩酸0.13グラムを使用して加水分解物Bを得た。

#### 実施例3

実施例1と同様にテトラメトキシラン10グラム、ブ

#### 【0012】比較例1

ロビルトリメトキシラン90グラム、メタノール29.5グラム、水8.2グラム、1規定塩酸0.12グラムを使用して加水分解物Cを得た。

#### 【0013】実施例4

テトラメトキシラン100グラム、メタノール31.6グラム、水8.8グラム、1規定塩酸0.13グラムを液温65°Cで2時間加熱しそのち100°C、150°Cと加熱して蒸留した。そのち内容物を室温まで冷却して減圧下で30分間攪はんしてモノマーを取り除き部分加水分解物Dを得た。

#### 比較例2

プロビルトリメトキシラン100グラム、メタノール29.3グラム、水8.1グラム、1規定塩酸0.12グラムを液温65°Cで2時間加熱しそのち100°C、150°Cと加熱して蒸留した。そのち内容物を室温まで冷却して減圧下で30分間攪はんしてモノマーを取り除き部分加水分解物Eを得た。

#### 【0014】実施例5

エタノール61.2gに上記合成例により得られた部分加水分解物A31.5gを混合し、室温下で攪拌し均一に溶解させた。これに水6.9gとマレイン酸(pKa=1.92)0.32gをこの順序で加え、マレイン酸が溶解するまでさらに攪拌してシリカ系被膜形成用塗布液の組成物を得た。この溶液は23°Cで100日放置してもゲル化することはなかった。この組成物にガラスを漬けた後、23°C、相対湿度55%でガラスを300mm/m inで引き上げ120°Cの熱風オーブンにて2分間溶媒を揮発させた後、さらに熱風オーブンにて450°C、30分加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 【0015】実施例7

マレイン酸の代わりに酢酸し使用した以外は実施例4、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 実施例6

部分加水分解物Cを使用した以外は実施例4、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 【0016】比較例4

マレイン酸の代わりに酢酸し使用した以外は実施例4、表2に従って組成物を得、成膜、加熱硬化した。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

#### 比較例3

実施例4で、部分加水分解物Dの代わりにテトラメトキシランの部分加水分解物を使用した。調液後9日で固化し成膜できなかった。

実施例4で、部分加水分解物Eの代わりにプロピルトリメトキシシランの部分加水分解物を用いて調液し、組成物を得た。膜は透明でクラックは見あたらなかった。得られた膜の特性について表2に示す。

## 比較例5

エタノール66.5gに部分加水分解物A33.2グラムを溶解し、水を加えずにマレイン酸0.3gを加え組成物を得た。実施例1と同様に被膜を形成した。膜の厚みは低くかつむらが大きかった。得られた膜の特性につき

\* いて表2に示す。

## 比較例6

実施例4でマレイン酸の代わりにヒドラジン（pKa = 7.97）を同量用いた以外は実施例1と同条件で調液したところ、4成分混合後1時間で組成物は増粘、白濁した。その結果透明で均一な厚みの膜は得られなかつた。

【0017】

【表1】

表 1 : 組成の一覧

各 成 分	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
テトラメトキシシラン	90	80	10	100	-
カビリトリメトキシシラン	10	20	90	-	100
メタノール	31.4	31.1	29.5	31.6	29.3
1規定塩酸	0.13	0.13	0.12	0.13	0.12
水	8.69	8.62	8.17	8.8	8.1

【0018】

※20※【表2】

表 2 : 特性の一覧表

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
アルコキシシラン	A31.5	B32.1	C35.9	C31.5	D39.9	E42.4	A33.2	A31.0
エタノール	61.3	60.5	54.7	61.3	49.1	49.3	66.5	62.1
水	6.9	7.1	9.0	6.9	10.6	7.9	-	6.6
触媒	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.3	マレイン酸 0.4	酢 酸 0.3	マレイン酸 0.4	マレイン酸 0.4	マレイン酸 0.3	ヒドラジン 0.3
液の室温保存時間	>100日	>100日	>100日	>100 日	9日	>100日	>100日	1 時間
膜厚平均値(Å) <sup>1</sup>	2850	3200	3300	3000		3000	300	
膜表面の鉛筆硬度	9H	9H	8H	9H			B以下	

【0019】(1) 表面形状粗さ計「タリスティップ」

((株) ランクベーラーホグソン製) を使用

(2) 鉛筆硬度はJIS K5651に準拠した。

表からも明らかなように本発明の組成物を用いることにより、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく表面硬度の高いシリカ被膜が得られる。

【0020】

【発明の効果】本発明により、塗布液としての保存安定性が良好で、さらにこれを用いることにより厚膜であり透明でクラックがなく表面硬度の高いシリカ被膜が得られる。